

نانوفتوکاتالیستهای پروسکایتی جهت تخریب آلاینده های آلی محیطی تحت تابش مرئی

طیبه توکلی آذر*، آزاده مراد زاده

گروه شیمی، علوم پایه، دانشگاه آزاد واحد علوم تحقیقات، تهران

چکیده

با افزایش آلودگی های صنعتی، هزینه تخریب آلاینده ها توسط فتوکاتالیست های مبتنی بر UV افزایش و با کاهش کارایی مواجه می باشد. به عبارت دیگر استفاده از منبع پاک و کم هزینه انرژی خورشید و نانوفتوکاتالیست های پروسکایتی فعال در ناحیه مرئی می تواند جایگزین بهتری باشد. در این مقاله ساختار، خواص و پایداری نانو فتوکاتالیست های پروسکایتی مطالعه می شوند و مکانیسم واکنش آنها در ناحیه مرئی ارزیابی می شوند. سپس عوامل موثر بر فعالیت فتوکاتالیستی شامل مهندسی شکاف نواری، جابجایی از ناحیه UV به سمت مرئی در اثر آلییدن فتوکاتالیست ها با فلزات، اندازه ذرات و مورفولوژی ساختارها بررسی می شوند. خواص نانو فتوکاتالیست های پروسکایتی سنتز شده توسط روش های سل-ژل و هیدروترمال در اثر استفاده از سورفکتانت ها شرح داده می شود. در آخر خواص فتوکاتالیستی چند نوع از نانو فتوکاتالیست های پروسکایتی برای تخریب رنگ های آلی متیلن بلو و متیل اورانژ گزارش می شود.

واژه های کلیدی: آلییدن، پروسکایت، تخریب، رنگهای آلی، فتوکاتالیست، نور مرئی

ایمیل نویسنده مسئول: tayebbeh_tavakoliazar@yahoo.com

۱-مقدمه

فاضلاب های تولید شده در صنعت رنگ سازی و نساجی حاوی رنگ های تثبیت نشده، بخصوص رنگ های آزو مانند متیل اورانژ و کانگو قرمز و اسید سیاه که در آنها گروه های آزو ($N=N$) به حلقه های آروماتیک در ساختار مولکول هایشان متصل است. روش های معمول مانند جذب سطحی، اسموسیز برگشتی برای حذف آن ها چندان کارآمد نیستند. اخیرا کاتالیست های زیادی برای این منظور سنتز شده اند مانند CeO_2 و Ag_2CrO_4 و ذرات آهن که بیشتر برای بی رنگ کردن محلول های آبی رنگ متیل اورانژ استفاده می شوند. ولی طی این روش خاصیت سمی بودن این نوع آلاینده ها حذف نمی شوند. لذا نیاز به کاتالیست های است که تخریب را به طور کامل انجام داده و ترکیبات حاصل از تخریب هیچ آسیبی به محیط زیست وارد نکند [۱-۲].

هزینه ی کمتر، واکنش های سریع تر و شرایط واکنش ملایم تر از جمله مهم ترین مزایای استفاده از فتوکاتالیست ها نسبت به سایر کاتالیزورهاست. در میان فتوکاتالیست های سنتز شده مانند اکسید تیتانیوم که فقط در ناحیه UV فعال هستند و آن تنها ۴% از نور خورشید را شامل می شود فتوکاتالیست های پروسکایتی با فرمول عمومی ABX_3 سنتز می شوند که به علت خواص فتوشیمیایی و پایداری گرمایی بالا، فعال بودن تحت تابش نور

مرئی و همچنین پایدار بودن ساختار در مقابل نفوذ یون های فلزی و تبدیل به ساختار نانو، خواص فتوکاتالیستی بالایی را هم در زمینه تصفیه فاضلاب ها و هم در الکترولیز آب نشان می دهند [۳].

نانوفتوکاتالیست ها با سطح فعال بسیار بالای خود، بازده واکنش را در مسیر اصلی خود افزایش می دهند. به عبارت دیگر می توان گفت که حجم بالاتری از مواد اولیه به محصول نهایی تبدیل می شوند. بنابراین استفاده از نانوفتوکاتالیست های پروسکایتی برای حذف انواع آلودگی های آلی، آفت کش ها، رنگ ها در پساب های خروجی کارخانه ها، فاضلاب ها مفیدتر به نظر می رسد [۴].

۲. پروسکایت ها

پروسکایت ترکیباتی با ساختار ABX_3 را شامل می شود. که در آن (A^{2+}, B^{4+}) با کاتیون های بزرگتر، B با شعاع های یونی کوچکتر و آنیون X می تواند اکسیژن یا گوگرد باشد که در مرکز یال های کریستال قرار گرفته و به کاتیون های A و B متصل می شود. نوع ایده ال پروسکایت ABX_3 دارای ساختار مکعبی با گروه فضایی $Pm3m$ می باشد. در این ساختار کاتیون B، 6 کئوردینه و کاتیون A، 12 کئوردینه کیوبواکتاهدرال cuboctahedral که توسط آنیون های X هشت وجهی احاطه شده اند [۵].

کاتالیست نیمه هادی اتفاق می افتد. بنابراین یک حفره در VB ایجاد می شود. در این مرحله h^+ و e^- به ترتیب اکسید کننده و احیا کننده قوی خواهند بود. حفره مثبت مستقیماً آب یا آلاینده را اکسید می کند و رادیکالهای $OH^\bullet$ را تولید می کند و الکترون در CB اکسیژن جذب سطحی شده روی فتوکاتالیست را احیا می کند. کلیه مراحل طبق واکنش های زیر صورت می گیرد [۸]

- 1) $h\nu + \text{فتوکاتالیست} \longrightarrow e^- + h^+$
- 2) $e^-_{CB} \longrightarrow e^-_{TR}$
- 3) $h^+_{VB} \longrightarrow h^+_{TR}$
- 4) $e^-_{TR} + h^+_{VB} (h^+_{TR}) \longrightarrow e^-_{CB} + \text{گرما}$
- 5) $(O_2)_{ads} + e^- \longrightarrow O_2^\bullet$
- 6) $OH^- + h^+ \longrightarrow OH^\bullet$
- 7) $\text{ماده آلی} + OH^\bullet \longrightarrow CO_2 + H_2O$
- 8) $\text{ماده آلی} + h^+ \longrightarrow CO_2 + H_2O$
- 9) $O_2^\bullet + OH^\bullet \longrightarrow HOO^\bullet$
- 10) $HOO^\bullet + e^- \longrightarrow HO_2^\bullet$
- 11) $HO_2^\bullet + H^+ \longrightarrow H_2O_2$

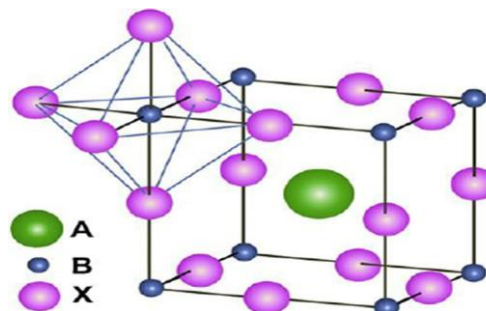
طرح ۱. واکنش های انجام شده در عملکرد فتوکاتالیست [3].

در صورتیکه در تخریب فتوکاتالیستی آلاینده ها، فرآیند احیا اکسیژن و اکسید آلاینده ها به طور همزمان انجام نشود، الکترون در CB انباشته خواهد شد که منجر به افزایش سرعت نوترکیبی e^- و h^+ می شود. بنابراین برای بدست آوردن واکنش فتوکاتالیستی مطلوب بایستی تا حد امکان زمان ترکیب مجدد e^- - h^+ را به تاخیر انداخت [۳].

۳. عوامل موثر در فعالیت فتوکاتالیستی پروسکایت ها

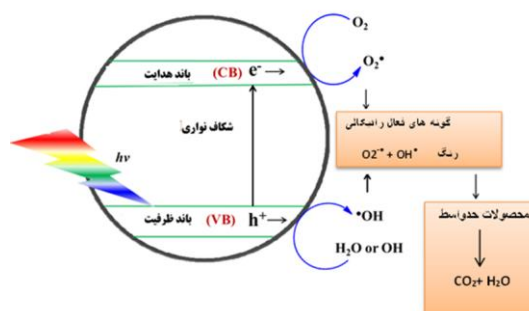
۳-۱- مهندسی شکاف نواری

میزان شکاف نواری یا BG در ترکیبات پروسکایتی حائز اهمیت بوده زیرا برای انتقال الکترون از باند ظرفیت به باند هدایت ترکیب، E_{bg} حدود ۴ eV مورد نیاز است. در صورتیکه شکاف بین این دو باند بیشتر از این مقدار باشد انرژی بسیار زیادی برای هدایت الکترون به باند هدایت مورد نیاز است. لذا در ناحیه



شکل ۱. ساختار پروسکایت ABX_3 [۵]

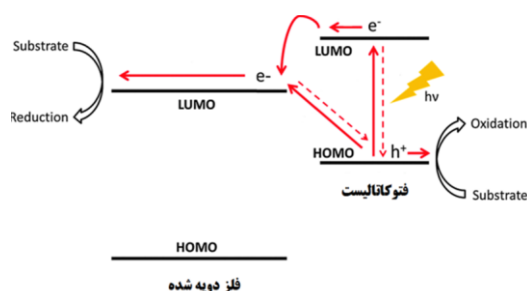
در ساختارهای پروسکایتی با تقارن مکعبی، فاصله B-X معادل با $a/2$ (پارامتر سلول واحد) می باشد. درحالیکه فاصله A-X، $a/\sqrt{2}$ و رابطه $r_A + r_X = \sqrt{2}(r_B + r_X)$ بین شعاع های یونی برقرار است. نسبت اندازه های یونی مورد نیاز برای برقراری پایداری در ساختار مکعبی، کاملاً دقیق و مشخص هستند. گلدشمیت (Goldschmidt) برای اولین بار فاکتور انعطاف پذیری را معرفی کرد که عملی برای ارزیابی میزان انحراف از ساختار ایده آل می باشد و به صورت معادله $t = (r_A + r_X) / \sqrt{2} (r_B + r_X)$ بیان می شود [6]. با در نظر گرفتن الکترونگاتیویته، قابلیت پیش بینی فاکتور انعطاف پذیری تعمیم یافته برابر خواهد شد با $\Delta\chi (X - A)$ در حالیکه $t' = t \Delta\chi (X - A) / \Delta\chi (O - A)$ اختلاف الکترونگاتیویته بین A و X (S, O) بوده و $\Delta\chi (O - A)$ اختلاف الکترونگاتیویته بین O و A می باشد. زمانیکه t در محدوده ۰.۷۶ - ۱.۱۳ باشد، ساختار پروسکایت می تواند پایدار باشد [۷].



شکل ۲. عملکرد فتوکاتالیست تحت تابش مرئی [۸]

میزان کارایی فتوکاتالیست های پروسکایتی برای تخریب رنگ های آلی به توانایی آن در ایجاد زوج الکترون-حفره وابسته است که رادیکال های آزاد فعال را در اثر واکنش ثانویه ایجاد می کنند. فرآیند اکسیداسیون کاتالیستی همانگونه که در شکل (۲) ملاحظه می شود توسط جذب نور با انرژی کافی (معادل یا بیشتر از E_{bg} کاتالیست نیمه هادی) فعال می شود و جداسازی بار به دلیل انتقال الکترون از باند ظرفیت (VB) به باند هدایت (CB)

تواند در سایتهای مختلف فتوکاتالیست یعنی در موقعیت اتمهای A, B و یا X صورت گیرد. بنابراین اندازه شعاع کاتیون و غلظت و میزان شکاف نواری نوع فلز آلاینده شده در این فرآیند بی تاثیر نیست. به دلیل اینکه انتقال الکترون از باند هدایت فتوکاتالیست بروی LUMO فلز مورد نظر صورت می گیرد تا برگشت الکترون با تاخیر صورت بگیرد و مانع نوترکیب الکترون و حفره شود، بنابراین بایستی فلزی انتخاب شود که HOMO و LUMO آن بین شکاف نواری فتوکاتالیست قرار بگیرد. (شکل ۴)، چگونگی قرار گرفتن سطوح انرژی فلز با نیمه هادی را به صورت شماتیک نشان می دهد [۱۲].



شکل ۴. عملکرد فتوکاتالیست آلاینده شده با فلز [۱۲]

۴. روش سنتزی نانو پروسکایت ها

روشهای سنتزی روی فعالیت فتوکاتالیستی کاتالیست های پروسکایتی LaFeO_3 به منظور تخریب رنگ های آلی از طریق به تاخیر انداختن ترکیب مجدد جفت های الکترون-حفره اثر می گذارند. برای تهیه LaFeO_3 چندین روش شیمی تر مانند سل-ژل و هیدروترمال به منظور همگن کردن و قابلیت تولید مجدد پودر ها و کاهش دمای تهیه پیشنهاد شده است. سنتز کاتالیست های پروسکایت LaFeO_3 به روش سل-ژل با $\text{BG}=2.07\text{eV}$ در ناحیه مرئی جذب نشان می دهد. این فتوکاتالیست فعالیت بالایی تحت نور مرئی در مقایسه با دیگر فتوکاتالیست برپایه نیمه هادی مانند TiO_2 نشان می دهد. و سرعت تخریب RB روی LaFeO_3 در دمای 500°C تقریباً هشت برابر بیشتر از TiO_2 می باشد. بهبود فعالیت فتوکاتالیستی LaFeO_3 از طریق سل-ژل بایستی به علت مساحت سطح بالا و مورفولوژی و اندازه ذرات نانو باشد [۱۳]. و همچنین روش هیدروترمال برای تهیه نانوپروسکایت LaFeO_3 به دلیل مزیت های کنترل اندازه، رشد در دمای پایین مقرون به صرفه بوده و بسیار مورد توجه بوده است. نانوساختار LaFeO_3 با مورفولوژی های مختلف مانند نانومکعب ها، نانومیل ها و نانوکره ها (طراحی با استفاده از سورفکتانت های مختلف) با استفاده از روش هیدروترمال براساس فرآیند رشد خود جمع می اتفاق می افتد. تاثیر عامل ساختار ساز در مورفولوژی نانوساختارهای LaFeO_3 سنتز شده در شکل (۵) نشان داده شده است [۱۴]. مورفولوژی LaFeO_3 مکعبی، از طریق هیدروترمال بدون استفاده از ساختار ساز حاصل شده است. این ساختارهای مکعبی لبه های تیز و سطح نرمی دارند که در شکل (۵a) نشان

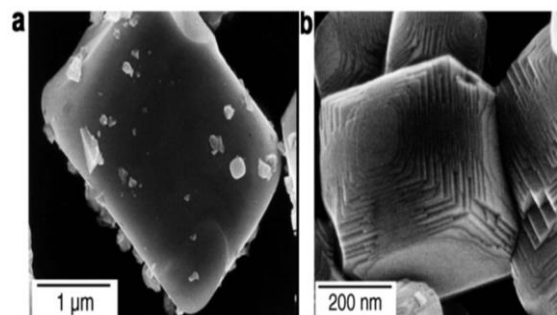
مرئی فعال نخواهد بود از طرفی اگر میزان شکاف نواری خیلی کمتر باشد چون برگشت الکترون خیلی سریع صورت می گیرد عمل نو ترکیبی الکترون و حفره به سرعت انجام خواهد گرفت و این عمل اجازه افزایش عملکرد بهتر خواص فتوکاتالیستی را نخواهد داد.

۳-۲-اندازه ذرات و مورفولوژی نانوساختار

پایداری و نوع ساختار کریستال، شکاف نواری پروسکایت را تحت تاثیر قرار داده و آن نیز خود بروی خواص فتوکاتالیستی تاثیرگذار خواهد بود. بنابراین فعالیت بالای ساختار های مکعبی می تواند به ساختار الکترونی منحصر به فرد آنها مربوط شود، که برای تحریک و انتقال الکترونها کارآمد می باشد. چراکه تقارن بالاتر پروسکایت ها تحریک و انتقال فوتو الکترون را بهتر انجام می دهند و می تواند شیوه موثری برای بالا بردن بردن فعالیت فتوکاتالیستی در برخی از پروسکایت ها باشد [۹].

عامل موثر دیگر بر روی خواص فتوکاتالیستی اندازه ذرات فتوکاتالیست های سنتز شده می باشد. آلاینده یک فلز دیگر به داخل فتوکاتالیست یکی از استراتژی هایی است که مورفولوژی فتوکاتالیست (اندازه ذرات و ساختار سطح) را تغییر داده و با کاهش در اندازه ذرات و تشکیل نانو ساختار راندمان عملکرد فتوکاتالیستی را فوق العاده بالا می برد. چرا که با کوچک شدن اندازه ی نیمه هادی، تعداد اتم های بیشتری در سطح قرار می گیرند و در نتیجه نسبت سطح به حجم افزایش یافته و به دنبال آن خصلت فتوکاتالیست نیز افزایش پیدا می کند.

همانند آنچه که در شکل (۳) ملاحظه می شود آلاینده La مورفولوژی و اندازه ذرات پروسکایت NaTaO_3 را تغییر داده است. با توجه به این که اندازه ذرات NaTaO_3 خالص $2-3\ \mu\text{m}$ می باشد در حالیکه اندازه ذرات NaTaO_3 در اثر آلاینده شدن با La ، به $0.1-0.7\ \mu\text{m}$ کاهش می یابد [۱۰-۱۱].



شکل ۳. تصاویر SEM از a: NaTaO_3 خالص و b: NaTaO_3 آلاینده

شده با La [۱۰]

۳-۳-آلاینده کردن فلزات دیگر به اکسیدهای فلزی فعال در UV

آلاینده یون فلزی انتخابی در نانوبلورهای فتوکاتالیستی پروسکایتی، واکنش انتقال بار میان سطحی را بهبود می دهد و می

جدول ۱. بررسی پارامترهای موثر در تخریب رنگهای آلی توسط نانوپروسکایتها [3]

روش تهیه	نوع نور	لودینگ کاتالیست	میزان % تخریب رنگ	نوع رنگ	BG(ev)	فتوکاتالیست
تجاری	$\lambda > 400\text{nm}$	5grL^{-1}	3	RB	3.2	P25
هیدروترمال	$\lambda > 400\text{nm}$	1gL^{-1}	76.81 @180min	RB	2.01	LaFeO_3
سل-ژل	$\lambda > 400\text{nm}$	2grL^{-1}	74.9 @5 h	MO	2.26	LaNiO_3
هیدروترمال	$\lambda > 420\text{nm}$	50 mg	60 @200min	MB	4.13	NaTaO_3

مرئی صورت می گیرد که خیلی بهتر از کاتالیست های LaFeO_3 آلاینده شده با Ca توسط روش میکرومولسیون معکوس تحت همان شرایط می باشد [۱۵].

۵. نانو فتوکاتالیست های پروسکایتی در تخریب رنگهای آلی

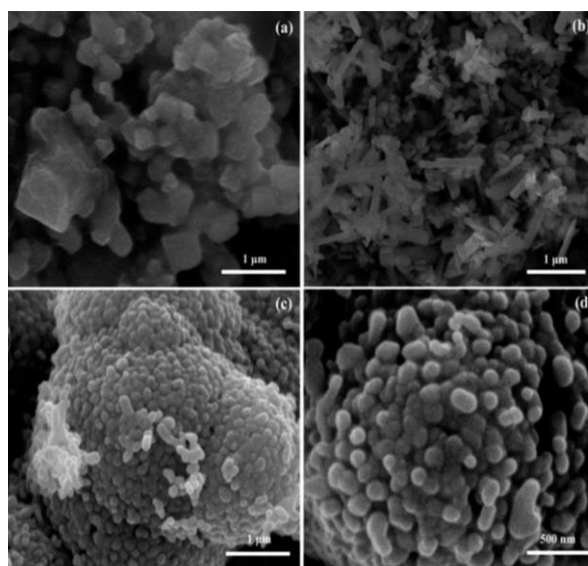
چندین عامل برای بهبود عملکرد فتوکاتالیست ها تحت نور مرئی موثر هستند مانند آلیپیدن Ca^{+2} (10%mol) در موقعیت A کاتالیست های LaFeO_3 ، $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_3$ ($x = 0.05-0.20$). برای عمل تخریب فتوکاتالیستی MB، جایگزینی جزیی La^{+3} با Ca^{+2} در LaFeO_3 اندازه کریستالی را کاهش داده، جذب نور مرئی و فعالیت فتوکاتالیستی را بالا می برد و میزان تخریب MB را بعد از یک ساعت در اثر نور مرئی از ۴۸.۹% به ۷۷.۵% می رساند و یا با نفوذ ۵% Co به موقعیت B از کاتالیست های پروسکایتی $\text{CeCo}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_{3+\delta}$ منجر به کاهش BG از ۲.۱۵ev به ۱.۵۷ev می شود و جذب در ناحیه مرئی صورت می گیرد و خواص فتوکاتالیستی را بالا می برد. در جدول (۱) چند نمونه از خواص فتوکاتالیستی نانو پروسکایت ها در تخریب رنگ های آلی در ناحیه مرئی نشان داده شده است [۴۰ و ۱۶].

۶. نتیجه گیری

طراحی سیستمهای فتوکاتالیستی موثر برای استفاده بهینه از انرژی خورشید به منظور کاهش هزینه ها انگیزه ای برای توسعه تکنولوژی فتوکاتالیستی در صنعت تصفیه آب و تخریب آلاینده های محیطی ایجاد کرده است. روشهای زیادی برای تهیه نانوفتوکاتالیست های پروسکایتی وجود دارد مانند میکروویو، سل-ژل، هیدروترمال، اولتراسونیک و جذب سطحی یون که در میان روشهای فوق تکنیکهای هیدروترمال و مایکروویو بیشتر برای سنتز نانو فتوکاتالیست ها بکار می رود و نتایج عالی در این زمینه گزارش شده است.

بر اساس مراحل واکنش های تخریب رنگ های آلی، استراتژی اصلی برای بالا بردن فعالیت فتوکاتالیستی در ناحیه مرئی، به تاخیر انداختن زمان ترکیب مجدد الکترون-حفره حاصل شده در اثر جذب نور و انتقال الکترون از باند هدایت به باند ظرفیت

داده شده است. زمانی که از اوره به عنوان عامل ساختار ساز استفاده می شود نانومپله های LaFeO_3 بدست می آید (شکل ۵b). و استفاده از عامل ساختار ساز دیگر مانند اسید سیتریک نانوساختارهای کره ای شکل با اندازه میانگین ۵۲ nm ایجاد می شود که در شکل (۵c و ۵d) مشاهده می شود.


 شکل ۵. مورفولوژی های نانوساختارهای LaFeO_3 سنتز شده توسط

واکنش های هیدروترمال [۱۴].

نانوکره های LaFeO_3 در مقایسه با نانوساختارهای دیگر مانند TiO_2 (p25) فعالیت فتوکاتالیستی بالایی برای عمل تخریب RB نشان می دهند که مربوط به مساحت سطح بالا و توزیع اندازه حفره و اندازه ذرات کوچکتر باشد. نانوذرات پروسکایتی LaFeO_3 حاصل از روش مسیر تک مرحله ای مایکروویو کمکی بدون فرآیند کلسینه در دمای بالا، پروسکایتی تک فازی به شکل کره مانند ایجاد می کند که جذب قوی از نور مرئی، ۵۲۵ nm با BG (۲.۳۶ev) را نشان می دهد و فتوکاتالیستی فعال در ناحیه نور مرئی برای تخریب رنگ آلی متیلن بلو (MB) می باشد. سرعت تخریب MB تقریباً ۱۰۰% بعد از یک ساعت تحت نور



8. Wan-Kuen Jo; Rajesh J. Tayade; Recent developments in photocatalytic dye degradation upon irradiation with energy-efficient light emitting diodes, *Chinese Journal of Catalysis*. (35): 1781–1792, 2014.

9. P. Li; S. X. Ouyang; G. C. Xi; T. Kako and J. H. Ye; The Effects of Crystal Structure and Electronic Structure on Photocatalytic H₂ Evolution and CO₂ reduction over Two Phases of Perovskite- Structured NaNbO₃, *J. Phys. Chem. C* (116): 7621–7628, 2012.

10. A. Kudo; R. Niishiro; A. Iwase and H. Kato; Effects of doping of metal cations on morphology, activity, and visible light response of photocatalysts, *Chem. Phys.* (339): 104-110, 2007.

11. S Chaturvedi; P.N Dave; N.K Shah; Applications of nano-catalyst in new era, *Journal of Saudi Chemical Society*. (16): 307–325, 2012

12 Ali Bumajdad; Metwally Madkour; Understanding the superior photocatalytic activity of noble metals modified titania under UV and visible light irradiation, *Physical Chemistry Chemical Physics*. (16): 7146-7158, 2014.

13. S. Thirumalairajan; K. Girija; N. Y. Hebalkar; D. Mangalaraj; C. Viswanathan and N. Ponpandian; Shape evolution of perovskite LaFeO₃ nanostructures: a systematic investigation of growth mechanism, properties and morphology dependent photocatalytic activities., *RSC Adv*, (3) 7549–7561, 2013.

14. P. S. Tang; Y. Tong; H. F. Chen; F. Cao and G. X. Pan, Curr; Microwave-assisted synthesis of nanoparticulate perovskite LaFeO₃ as a high active visible-light photocatalyst, *Appl. Phys* (13): 340–343, 2013.

15. S. Thirumalairajan; K. Girija; I. Ganesh; D. Mangalaraj; C. Viswanathan; A. Balamurugan and N. Ponpandian, Controlled synthesis of perovskite LaFeO₃ microsphere composed of nanoparticles via self-assembly process and their associated photocatalytic activity. *Chem. Eng. J*, (209): 420–428, 2012.

و همچنین کم کردن انرژی شکاف نواری (E_{bg}) می باشد. آلاییدن فلز دیگر در موقعیت های A و B همانند آلاییدن آنیونهای مانند N در موقعیت X برای کم کردن E_{bg} و همچنین برای کوچک کردن اندازه ذرات در حد نانو موثر هستند. اما نکته ای که وجود دارد مقدار غلظت عنصر آلاییده شده بایستی به خوبی کنترل شود زیرا مقدار آلاییدن اضافی ممکن است اثر منفی بر روی خواص فتوکاتالیستی داشته باشد.

۷. منابع

1. Pattharin, Khunrattanaphon; Sumaeth, Chavadej; Thammanoon, Sreethawong; Synthesis and application of novel mesoporous-assembled SrTi_xZr_{1-x}O₃-based nanocrystal photocatalysts for azo dye degradation, *Chemical Engineering Journal* (170): 292–307, 2011.

2. Mozia, S., Tomaszewska, Morawski, A. W, Photocatalytic degradation of azo-dye acid red 18, *Desalination*, (180): 449-456, 2005.

3. Wei Wang; Moses O. Tade; Zongping Shao; Research progress of perovskite materials in photocatalysis- and photovoltaics-related energy conversion and environmental treatment. *Chem. Soc. Rev* (44): 5371-5408, 2015.

4. Idrisa, A; Hassana, N; Rashida, R; Ngomsik, A. F; Kinetic and regeneration studies of photocatalytic magnetic separable beads for chromium (VI) reduction under sunlight, *Journal of Hazardous Materials*. (186): 629–635, 2011.

5. Xing Zhao and Nam-Gyu Park; Stability Issues on Perovskite Solar Cells, *photonics*. (2): 1139-1151, 2015.

6. W. Travis; E. N. K. Glover; H. Bronstein; D. O. Scanlon and R. G. Palgrave; On the application of the tolerance factor to inorganic and hybrid halide perovskites: a revised system. *Chem. Sci* (7): 4548-4556, 2016.

7. John A. Brehm A, Joseph W. Bennett; Michael Rutenberg Schoenberg; Ilya Grinberg, and Andrew M. Rappeb; The structural diversity of compounds with d0 electronic ABS3 configuration for the B -cation, the *journal of chemical of chemical physics*. (140): 224703, 2014.